

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2000年 4月25日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2000-128999

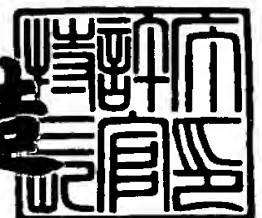
出 願 人  
Applicant(s): ソニー株式会社

Handwritten: 99-5501

2001年 3月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3018064

【書類名】 特許願

【整理番号】 9900952504

【提出日】 平成12年 4月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/58

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

    【氏名】 李 国華

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

    【氏名】 山田 淳夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000002185

    【氏名又は名称】 ソニー株式会社

    【代表者】 出井 伸之

【代理人】

    【識別番号】 100067736

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

    【識別番号】 100086335

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

    【識別番号】 100096677

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 正極活物質及び非水電解質電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $Li_xMn_yA_{1-y}PO_4$  (ただし、 $0 < x \leq 2$  であり、 $0 < y < 1$  であり、AはTi、Zn、Mg、Coから選ばれる一種の金属元素である。) で表される化合物を含有することを特徴とする正極活物質。

【請求項2】 上記  $Li_xMn_yA_{1-y}PO_4$  は、粒子径が  $10 \mu m$  以下であるものを含み、ブルナウアー・エメット・テラー比表面積が  $0.5 m^2/g$  以上であることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項3】 一般式  $Li_xMn_yA_{1-y}PO_4$  (ただし、 $0 < x \leq 2$  であり、 $0 < y < 1$  であり、AはTi、Fe、Zn、Mg、Coから選ばれる複数の金属元素である。) で表される化合物を含有することを特徴とする正極活物質。

【請求項4】 上記  $Li_xMn_yA_{1-y}PO_4$  は、粒子径が  $10 \mu m$  以下であるものを含み、ブルナウアー・エメット・テラー比表面積が  $0.5 m^2/g$  以上であることを特徴とする請求項3記載の正極活物質。

【請求項5】 正極活物質を有する正極と、  
負極活物質を有する負極と、

上記正極と上記負極との間に介在された電解質とを有し、

上記正極活物質は、一般式  $Li_xMn_yA_{1-y}PO_4$  (ただし、 $0 < x \leq 2$  であり、 $0 < y < 1$  であり、AはTi、Zn、Mg、Coから選ばれる一種の金属元素である。) で表される化合物を含有することを特徴とする非水電解質電池。

【請求項6】 上記  $Li_xMn_yA_{1-y}PO_4$  は、粒子径が  $10 \mu m$  以下であるものを含み、ブルナウアー・エメット・テラー比表面積が  $0.5 m^2/g$  以上であることを特徴とする請求項5記載の非水電解質電池。

【請求項7】 正極活物質を有する正極と、  
負極活物質を有する負極と、

上記正極と上記負極との間に介在された電解質とを有し、

上記正極活物質は、一般式  $Li_xMn_yA_{1-y}PO_4$  (ただし、 $0 < x \leq 2$  であり、 $0 < y < 1$  であり、AはTi、Fe、Zn、Mg、Coから選ばれる複数の金

属元素である。)で表される化合物を含有することを特徴とする非水電解質電池

【請求項8】 上記  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  は、粒子径が  $10\ \mu\text{m}$  以下であるものを含み、ブルナウアー・エメット・テラー比表面積が  $0.5\ \text{m}^2/\text{g}$  以上であることを特徴とする請求項7記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムを可逆的にドーブ/脱ドーブ可能な正極活物質、及びこの正極活物質を用いた非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、種々の電子機器の飛躍的進歩とともに、長時間便利に、かつ経済的に使用できる電池として、再充電可能な二次電池の研究が進められている。代表的な二次電池としては、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、リチウム二次電池等が知られている。

【0003】

上記のような二次電池の中でも特に、リチウム二次電池は、高出力、高エネルギー密度などの利点を有している。リチウム二次電池は、リチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な活物質を有する正極と負極と、非水電解質とから構成される。

【0004】

このリチウム二次電池の正極活物質としては、金属酸化物、金属硫化物、あるいはポリマ等が用いられ、例えば  $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{NbSe}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  等のリチウム非含有化合物や、 $\text{LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$  等)、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等のようなリチウム複合酸化物等が知られている。

【0005】

現在、対リチウム電位で  $4\ \text{V}$  の電位を有する正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$  が広く実用化されている。この  $\text{LiCoO}_2$  は、高エネルギー密度、高電圧を有し、様々な面で理想的な正極材料である。

【0006】

しかしながら、Coは地球上に偏在し、かつ稀少な資源であるため、コストが高くつく他、安定供給が難しいという問題がある。そのため、Coに代わり、資源として豊富に存在し、安価なNiやMnをベースにした正極材料の開発が望まれている。

【0007】

LiNiO<sub>2</sub>を含有する正極は、理論容量が大きく、且つ高放電電位を有するものの、充放電サイクルの進行に伴ってLiNiO<sub>2</sub>の結晶構造が崩壊してしまう。このため、放電容量の低下を引き起こしたり、熱安定性に劣る等の問題がある。

【0008】

Mnをベースとした正極材料として、正スピネル型構造をもち、空間群Fd3mを有するLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が提案されている。このLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は、対リチウム電位で4V級という、LiCoO<sub>2</sub>と同等の高い電位を有する。さらに、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は、合成が容易であること、及び高い電池容量を有することから、非常に有望な材料であり、実用化されている。

【0009】

しかし、実際にLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を用いて構成された電池では、高温保存時における容量劣化が大きいことや、Mnが電解液中へ溶解してしまうといった、安定性やサイクル特性が十分でないといった問題が残されている。

【0010】

そこで、オリビン構造を有する遷移金属Mのリン酸化合物（MはFe、Mn、Co、Niである。）をリチウムイオン電池の正極に用いることが、特開平9-134724において提案されている。また、上述のオリビン構造を有する遷移金属Mのリン酸化合物のうち、例えばLiFePO<sub>4</sub>をリチウムイオン電池の正極に用いることが、特開平9-171827号公報において提案されている。

【0011】

LiFePO<sub>4</sub>は、体積密度が3.6g/cm<sup>3</sup>と大きく、3.4Vの高電位を発生し、理論容量も170mAh/gと大きい。しかも、LiFePO<sub>4</sub>は、初

期状態で、電気化学的に脱ドーブ可能な  $\text{Li}$  を、 $\text{Fe}$  原子 1 個あたりに 1 個含んでいるので、リチウムイオン電池の正極活物質として有望な材料である。

【0012】

しかし、上記の公報で報告されているように、 $\text{LiFePO}_4$  を正極活物質として用いて構成された実際の電池では、 $60\text{mAh/g} \sim 70\text{mAh/g}$  程度の実容量しか得られていない。その後、*Journal of the Electrochemical Society*, 144, 1188 (1997) において  $120\text{mAh/g}$  程度の実容量が報告されているが、理論容量が  $170\text{mAh/g}$  であることを考えると、十分な容量を有しているとはいえない。また、 $\text{LiFePO}_4$  の放電電圧は  $3.4\text{V}$  であり、現行のリチウムイオン電池に用いられている正極材料よりも放電電圧が低いという問題がある。

【0013】

そこで、 $\text{Fe}$  よりも酸化還元電位の高い元素である、 $\text{Mn}$  を主体としたオリビン構造を有するリン酸化合物として、 $\text{LiMnPO}_4$  を、リチウムイオン電池の正極に用いることが提案されている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、 $\text{LiMnPO}_4$  を基本組成とする、従来の  $\text{Mn}$  を主体としたオリビン構造を有するリン酸化合物は、 $\text{Mn}$  のレドックス発生が困難であった。前記の *Journal of the Electrochemical Society*, 144, 1188 (1997) によると、 $\text{Mn}$  を主体とするオリビン構造を有するリン酸化合物のうち、 $\text{Mn}$  のレドックス発生が可能な例は、 $\text{Mn}$  の一部を  $\text{Fe}$  で置換した構造を有する  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  のみと報告されている。

【0015】

このように、 $\text{Mn}$  を用いたオリビン構造を有するリン酸化合物は、 $\text{Mn}$  が高い酸化還元電位を有することから、優れた特性を期待されているものの、電池として作動するものはごくわずかである。このため、オリビン構造を有するリン酸化合物の、さらなる開発が望まれている。

## 【0016】

そこで本発明はこのような従来の実状に鑑みて提案されたものであり、オリビン構造を有するリン酸化合物において、従来困難であったMnのレドックス発生を実現し、高い放電電圧及び優れた充放電特性を示す正極活物質、及びその正極活物質を用いた非水電解質電池を提供することを目的とする。

## 【0017】

## 【課題を解決するための手段】

上述の目的を達成するために本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、Mnのレドックスが困難である原因は、充電状態で発生する $Mn^{3+}$ によってヤーン-テラー効果が生じ、オリビン構造を有するリン酸化合物の結晶構造をひずませるためであるとの知見に至った。

## 【0018】

本発明にかかる正極活物質は、このような知見に基づいて完成されたものであって、一般式 $Li_xMn_yA_{1-y}PO_4$ （ただし、 $0 < x \leq 2$ であり、 $0 < y < 1$ であり、AはTi、Zn、Mg、Coから選ばれる一種の金属元素である。）で表される化合物を含有することを特徴とする。

## 【0019】

以上のように構成された正極活物質では、オリビン構造を有するリン酸化合物である $Li_xMn_yA_{1-y}PO_4$ は、Mnの一部を、Ti、Zn、Mg、Coから選ばれる一種の金属元素Aで置換してなる。この金属元素Aは、 $Mn^{3+}$ に起因するヤーン-テラー効果を希釈することができるため、 $Li_xMn_yA_{1-y}PO_4$ の結晶構造のひずみを抑制することができる。

## 【0020】

また、本発明にかかる正極活物質は、一般式 $Li_xMn_yA_{1-y}PO_4$ （ただし、 $0 < x \leq 2$ であり、 $0 < y < 1$ であり、AはTi、Fe、Zn、Mg、Coから選ばれる複数の金属元素である。）で表される化合物を含有することを特徴とする。

## 【0021】

以上のように構成された正極活物質では、オリビン構造を有するリン酸化合物



である  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  は、Mn の一部を、Ti、Fe、Zn、Mg、Co から選ばれる複数の金属元素 A で置換してなる。この金属元素 A は、 $\text{Mn}^{3+}$  に起因するヤーン-テラー効果を希釈することができるため、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  の結晶構造のひずみを抑制することができる。

【0022】

また、本発明にかかる非水電解質電池は、正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在された電解質とを有し、上記正極活物質は、一般式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  (ただし、 $0 < x \leq 2$  であり、 $0 < y < 1$  であり、A は Ti、Zn、Mg、Co から選ばれる一種の金属元素である。) で表される化合物を含有することを特徴とする。

【0023】

以上のように構成された非水電解質電池では、正極活物質として、Mn の一部を、Ti、Zn、Mg、Co から選ばれる一種の金属元素 A で置換してなる  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  を含有している。正極活物質として用いる  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  において、金属元素 A は、 $\text{Mn}^{3+}$  に起因するヤーン-テラー効果を希釈することができるため、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  の結晶構造のひずみを抑制することができる。このため、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  は、Mn のレドックス発生を実現できる。したがって、高い放電電圧を有し、充放電特性に優れた非水電解質電池が実現される。

【0024】

また、本発明にかかる非水電解質電池は、正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在された電解質とを有し、上記正極活物質は、一般式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  (ただし、 $0 < x \leq 2$  であり、 $0 < y < 1$  であり、A は Ti、Fe、Zn、Mg、Co から選ばれる複数の金属元素である。) で表される化合物を含有することを特徴とする

以上のように構成された非水電解質電池では、正極活物質として、Mn の一部を、Ti、Fe、Zn、Mg、Co から選ばれる複数の金属元素 A で置換してなる  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  を含有している。正極活物質として用いる  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  において、金属元素 A は、 $\text{Mn}^{3+}$  に起因するヤーン-テラー効果を希釈

することができるため、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ の結晶構造のひずみを抑制することができる。このため、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ は、Mnのレドックス発生を実現できる。したがって、高い放電電圧を有し、充放電特性に優れた非水電解質電池が実現される。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下、本発明にかかる正極活物質及び非水電解質電池の具体的な実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0026】

本発明において、正極活物質は、オリビン構造を有し、一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ （ただし、 $0 < x \leq 2$ であり、 $0 < y < 1$ であり、AはTi、Zn、Mg、Coから選ばれる一種の金属元素である。）なる組成で表される化合物、又は、一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ （ただし、 $0 < x \leq 2$ であり、 $0 < y < 1$ であり、AはTi、Fe、Zn、Mg、Coから選ばれる複数の金属元素である。）で表される化合物を含有している。

【0027】

金属元素Aが一種からなる場合、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ で表される化合物としては、具体的には、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ti}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Mg}_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4$ 等が挙げられる。

【0028】

また、金属元素Aが複数からなる場合、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ で表される化合物としては、具体的には、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y(\text{Ti}, \text{Co})_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y(\text{Ti}, \text{Fe})_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y(\text{Ti}, \text{Zn})_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y(\text{Ti}, \text{Co})_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y(\text{Fe}, \text{Zn})_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y(\text{Fe}, \text{Mg})_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y(\text{Fe}, \text{Co})_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y(\text{Zn}, \text{Mg})_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y(\text{Zn}, \text{Co})_{1-y}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y(\text{Mg}, \text{Co})_{1-y}\text{PO}_4$ 等（なお、（ ）内の組成比は任意である。）が挙げられる。

【0029】

従来、Mnを主体としたオリビン構造を有するリン酸化合物である $\text{LiMnP}$

$\text{O}_4$ は、リチウム二次電池の正極活物質として用いられたときに、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ を除いては、電池として作動することが不可能であった。この理由は必ずしも明らかではないが、以下に述べるような理由のためではないかと推測される。

【0030】

電池が充電状態とされたとき、すなわちオリビン構造を有する $\text{LiMnPO}_4$ から $\text{Li}$ を取り出すことに伴い、 $\text{Mn}^{2+}$ が $\text{Mn}^{3+}$ に酸化される。 $\text{Mn}^{3+}$ はヤーン-テラー効果を生じ、 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ の元素間における相互作用を引き起こす。このヤーン-テラー効果による元素間の相互作用が、 $\text{LiMnPO}_4$ の結晶構造全体をひずませるため、 $\text{Mn}$ のレドックスが困難となり、電池としての作動を妨げてしまう。

【0031】

そこで、本発明にかかる正極活物質は、 $\text{Mn}$ を主体としたオリビン構造を有する $\text{LiMnPO}_4$ 中、 $\text{Mn}$ の一部を適切に選択された金属元素 $\text{A}$ にて置換してなる構造の、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ を含有している。

【0032】

そして、 $\text{Mn}$ の一部を置換している金属元素 $\text{A}$ は、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ が充電状態とされたときに生ずる、 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ の元素間における相互作用を切断することができる。すなわち、 $\text{Mn}^{3+}$ によるヤーン-テラー効果が希釈されるため、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ の結晶構造全体としてのひずみは、 $\text{Mn}$ のレドックス発生を実現可能なレベルに抑制される。したがって、このオリビン構造を有し $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ で表される化合物を含有する正極活物質は、 $\text{Mn}$ のレドックス発生を実現し、電池として作動することが可能となる。

【0033】

この $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ において、 $\text{Mn}$ の組成 $y$ は、 $0 < y < 1$ の値をとることができる。すなわち、金属元素 $\text{A}$ は、その組成 $1-y$ が $0 < (1-y) < 1$ の範囲で、 $\text{Mn}$ の一部と置換可能である。しかしながら、金属元素 $\text{A}$ は、その組成 $1-y$ が、 $0.05 \leq (1-y) \leq 0.5$ の範囲で $\text{Mn}$ の一部と置換されることが好ましい。金属元素 $\text{A}$ の組成 $1-y$ が $0.05$ 未満である場合、 $\text{Mn}^{3+}$ に起

因するヤーナー・テラー効果を希釈する効果が不十分となる虞がある。一方、金属元素Aの組成 $1-y$ が0.5を上回る場合、レドックスの主体としてのMnが $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ において占める割合が不足するため、電池のエネルギー密度が小さくなる虞がある。

## 【0034】

また、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ は、粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下であるものを含むことが好ましい。正極活物質が含有する $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ として、粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下であるものを含まない場合には、結晶化が過度に進行して巨大粒子となったものが大部分を占めている虞がある。このため、電荷担体であるリチウムが、正極活物質の粒子内において円滑に拡散することができない虞がある。

## 【0035】

粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下であるものを含むことで、正極活物質におけるリチウムイオンの拡散を円滑なものとすることができる。

## 【0036】

さらに、この $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ は、ブルナウアー・エメット・テラー（BET）比表面積が $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。粒子径の大きな正極活物質の場合、表面積が小さくなる。このような状況下で大電流を流す場合、すなわち短時間に大量のリチウムイオンを活物質に導入する場合、活物質中のリチウムの拡散が外部からのリチウムの供給に追いつかなくなり、見かけ上容量が減少する。従って、大電流下でも十分な容量を確保するためには、比表面積を大きくする、ひいては上述したように、粒径を小さくするべく技術的な施策が必要となってくる。

## 【0037】

$\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ のBET比表面積を $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上とすることで、活物質中でのリチウムの拡散を速やかにし、大電流下でも十分な容量を確保することができる。

## 【0038】

上述したような $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ は、以下のようにして合成される。

## 【0039】

本発明において、オリビン構造を有する  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  は、種々の方法により合成することができる。例えば、金属元素AがTiである場合、先ず、合成原料として例えば酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) と、炭酸マンガン ( $\text{MnCO}_3$ ) と、リン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを所定比で混合して前駆体とする。次に、この前駆体を窒素等の不活性ガス雰囲気中、所定の温度で加熱することにより、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ti}_{1-y}\text{PO}_4$  が合成される。

## 【0040】

なお、金属元素Aが他の元素である場合、又は複数の元素からなる場合であっても、上述の  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ti}_{1-y}\text{PO}_4$  を合成する場合と同様にして合成することができる。具体的には、金属元素Aを含む化合物と、上述の炭酸マンガン ( $\text{MnCO}_3$ ) と、リン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを所定比で混合して前駆体とする。次に、この前駆体を窒素等の不活性ガス雰囲気中、所定の温度で加熱することにより、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  が合成される。具体的な金属元素Aを含む化合物として、例えばシュウ酸マグネシウム ( $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、シュウ酸コバルト ( $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、シュウ酸鉄 ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 等を挙げることができる。

## 【0041】

上述の前駆体を加熱する際の具体的な加熱温度は、300℃以上、790℃以下の範囲とすることが好ましい。この温度範囲内にて前駆体を加熱することにより、オリビン単相の  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  を得ることができる。 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  の合成温度が300℃よりも低いと、化学反応と結晶化が十分に進まず、均一な  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  を得ることができない虞がある。また、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  の合成温度が790℃よりも高いと、結晶化が過剰に進行してしまい、不純物の析出を抑えられない虞がある。

## 【0042】

つぎに、上述のような  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  を正極活物質として用いた非水電

解質電池の構成について、図1を用いて説明する。

【0043】

この非水電解質電池1は、図1に示すように、負極2と、負極2を収容する負極缶3と、正極4と、正極4を収容する正極缶5と、正極4と負極2との間に配されたセパレータ6と、絶縁ガasket7とを備え、負極缶3及び正極缶5内に非水電解液が充填されてなる。

【0044】

負極2は、負極集電体上に、負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。負極集電体としては、例えばニッケル箔、銅箔等が用いられる。

【0045】

負極活物質としては、リチウムをドーブ／脱ドーブ可能なものを用い、具体的には、金属リチウム、リチウム合金、リチウムがドーブされた導電性高分子、層状化合物（炭素材料や金属酸化物など）等を用いる。

【0046】

負極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解質電池の負極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0047】

また、負極としては、負極活物質となる例えば金属リチウム箔を用いても良い。

【0048】

負極缶3は、負極2を収容するものであり、また、非水電解質電池1の外部負極となる。

【0049】

正極4は、正極集電体上に、正極活物質を含有する正極活物質層が形成されてなる。この非水電解質電池1では、正極活物質として、上述した一般式  $Li_xMn_yA_{1-y}PO_4$ （ただし、 $0 < x \leq 2$ であり、 $0 < y < 1$ であり、AはTi、Zn、Mg、Coから選ばれる一種の金属元素である。）で表される化合物、又は一般式  $Li_xMn_yA_{1-y}PO_4$ （ただし、 $0 < x \leq 2$ であり、 $0 < y < 1$ であり、

AはTi、Fe、Zn、Mg、Coから選ばれる複数の金属元素である。)で表される化合物を含有している。正極集電体としては、例えばアルミニウム箔等が用いられる。

【0050】

正極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解質電池の正極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0051】

正極缶5は、正極4を収容するものであり、また、非水電解質電池1の外部正極となる。

【0052】

セパレータ6は、正極4と、負極2とを離間させるものであり、この種の非水電解質電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができ、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータの厚みはできるだけ薄いことが必要である。具体的には、セパレータの厚みは例えば50 $\mu$ m以下が好ましい。

【0053】

絶縁ガスケット7は、負極缶3に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガスケット7は、負極缶3及び正極缶5内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

【0054】

非水電解液としては、非プロトン性非水溶媒に電解質を溶解させた溶液を用いる。

【0055】

非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル1,3-ジオキサラン、プロピオン酸メチル、酪酸メ

チル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。特に、電圧安定性の点からは、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

## 【0056】

また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を使用することができる。これらのリチウム塩の中でも、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ を使用することが好ましい。

## 【0057】

上述のように、この非水電解質電池1は、正極活物質として、一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ （ただし、 $0 < x \leq 2$ であり、 $0 < y < 1$ であり、AはTi、Zn、Mg、Coから選ばれる一種の金属元素である。）で表される化合物、又は一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ （ただし、 $0 < x \leq 2$ であり、 $0 < y < 1$ であり、AはTi、Fe、Zn、Mg、Coから選ばれる複数の金属元素である。）で表される化合物を含有している。正極活物質として用いられる $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ は、Mnの一部を適切に選択された金属元素Aにて置換してなる。この金属元素Aは、 $\text{Mn}^{3+}$ に起因するヤーン-テラー効果を希釈するため、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ の結晶構造のひずみを抑制する。これにより、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ は、従来困難であったMnのレドックス発生を実現することができる。したがって、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた非水電解質電池1は、4V付近の高い放電電圧を実現し、優れた充放電特性を有するものとなる。

## 【0058】

そして、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた非水電解質電池1は、例えばつぎのようにして製造される。

## 【0059】

負極2としては、まず、負極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリー



の負極合剤を調製する。次に、得られた負極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより負極2が作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。また、負極活物質となる金属リチウムをそのまま負極2として用いることもできる。

## 【0060】

正極4としては、まず、正極活物質となる $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ とグラファイト等の導電剤と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの正極合剤を調製する。次に、得られた正極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより正極4が作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

## 【0061】

非水電解液は、電解質塩を非水溶媒中に溶解することにより調製される。

## 【0062】

そして、負極2を負極缶3に収容し、正極4を正極缶5に収容し、負極2と正極4との間に、ポリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ6を配する。負極缶3及び正極缶5内に非水電解液を注入し、絶縁ガスケット7を介して負極缶3と正極缶5とをかしめて固定することにより、非水電解質電池1が完成する。

## 【0063】

上述のように、正極活物質は、一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ （ただし、 $0 < x \leq 2$ であり、 $0 < y < 1$ であり、AはTi、Zn、Mg、Coから選ばれる一種の金属元素である。）なる組成で表される化合物、又は一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ （ただし、 $0 < x \leq 2$ であり、 $0 < y < 1$ であり、AはTi、Fe、Zn、Mg、Coから選ばれる複数の金属元素である。）で表される化合物を含有している。このため、この正極活物質は、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ 中の $\text{Mn}^{3+}$ に起因するヤーン-テラー効果が希釈される。したがって、この正極活物質は、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ の結晶構造のひずみが抑制されて、従来のMnを主体としたオリビン構造を有するリン酸化合物としては困難であった、Mnのレドックス発生

が実現可能となる。

【0064】

また、この非水電解質電池1は、正極活物質として、一般式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  (ただし、 $0 < x \leq 2$  であり、 $0 < y < 1$  であり、AはTi、Zn、Mg、Coから選ばれる一種の金属元素である。) なる組成で表される化合物、又は一般式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  (ただし、 $0 < x \leq 2$  であり、 $0 < y < 1$  であり、AはTi、Fe、Zn、Mg、Coから選ばれる複数の金属元素である。) で表される化合物を含有している。この非水電解質電池1は、Mnのレドックス発生が可能な  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  を有しているため、高い放電電圧を有し、優れた充放電特性を有するものとなる。

【0065】

上述したような本実施の形態にかかる非水電解質電池1は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【0066】

なお、上述した実施の形態では、非水電解質として電解質塩を非水溶媒に溶解してなる非水電解液を用いた場合を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解質として、固体電解質や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いた場合にも適用可能である。また、本発明は、一次電池についても二次電池についても適用可能である。

【0067】

なお、正極活物質の合成方法において、金属元素Aを含む化合物と炭酸マンガントリン酸二水素アンモニウムと炭酸リチウムとを合成原料として用いる方法を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、上記以外のあらゆる化合物を合成原料として用いることができる。

【0068】

また、正極活物質の合成方法において、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  の合成原料となる化合物の粉末を混合して加熱する固相反応による方法を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、固相反応又は固相反応以外の種々の

化学合成法を適用して一般式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  で表される化合物を合成することができる。

【0069】

【実施例】

本発明の効果を調べるべく、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  を合成した。そして、得られた  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  を正極活物質として用いて電池を作製し、その特性を評価した。

【0070】

まず、以下に示す実施例 1 及び比較例 1 では、 $\text{LiMnPO}_4$  中の Mn の一部を、Ti で置換した場合の効果を検討した。

【0071】

実施例 1

先ず、正極活物質として  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{PO}_4$  を合成した。

【0072】

$\text{LiMn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{PO}_4$  を合成するために、先ず、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) と炭酸マンガン ( $\text{MnCO}_3$ ) とリン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを、モル比が 0.4 : 1.6 : 2 : 1 になるように混合し、ボールミルにより十分に粉砕、混合した後、窒素雰囲気下、300℃にて、3 時間の仮焼成を行うことにより合成中間物を調製した。得られた合成中間物を、さらにボールミルにより十分に粉砕、混合した後、窒素雰囲気下、500℃又は 600℃にて、24 時間加熱することにより、 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{PO}_4$  を合成した。

【0073】

そして、上述のようにして得られた  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{PO}_4$  を正極活物質として用いて電池を作製した。なお、ここでは、600℃にて加熱することにより得られた  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{PO}_4$  を用いて電池を作製した。

【0074】

先ず、正極活物質として乾燥した  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{PO}_4$  を 85 重量%と、導電剤としてアセチレンブラックを 10 重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニ

リデンを5重量%とを、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン中に均一に混合してペースト状の正極合剤を調製した。なお、ポリフッ化ビニリデンには、アルドリッチ社製の#1300を用いた。

【0075】

次に、この正極合剤を集電体となるアルミニウムメッシュ上に塗布し、乾燥アルゴン雰囲気下、100℃で1時間乾燥して正極活物質層を形成した。

【0076】

そして、正極活物質層が形成されたアルミニウムメッシュを、直径15mmの円板状に打ち抜くことによりペレット状の正極とした。なお、この正極1個には、60mgの活物質が担持されている。

【0077】

次に、リチウム金属箔を正極と略同形に打ち抜くことにより負極とした。

【0078】

次に、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1mol/lの濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

【0079】

以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、2025型のコイン型テストセルを作製した。

【0080】

比較例1

先ず、正極活物質として、 $\text{LiMnPO}_4$ を合成した。

【0081】

$\text{LiMnPO}_4$ を合成するために、先ず、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )とリン酸二水素アンモニウム( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )と炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )とを、モル比が2:2:1になるように混合し、ボールミルにより十分に粉碎、混合した後、窒素雰囲気下、300℃にて、3時間の仮焼成を行うことにより合成中間物

を調製した。得られた合成中間物を、さらにボールミルにより十分に粉碎、混合した後、窒素雰囲気下、600℃にて、24時間加熱することにより、 $\text{LiMnPO}_4$ を合成した。

【0082】

次に、得られた $\text{LiMnPO}_4$ を正極活物質として用いて、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

【0083】

つぎに、上述したような方法により合成された実施例1の $\text{LiMn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{PO}_4$ 及び比較例1の $\text{LiMnPO}_4$ について、粉末X線回折パターンを測定した。粉末X線回折の測定条件をつぎに示す。

【0084】

使用装置：リガクRINT2500回転対陰極

X線： $\text{CuK}\alpha$ ，40kV，100mA

ゴニオメータ：縦型標準、半径185mm

カウンタモノクロメータ：使用

フィルタ：使用しない

スリット幅：

ダイバージェントスリット(DS) = 1°

レシーピングスリット(RS) = 1°

スキャタリングスリット(SS) = 0.15mm

計数装置：シンチレーションカウンタ

測定法：反射法、連続スキャン

走査範囲： $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$

スキャンスピード：4°/分

実施例1において、500℃及び600℃にて加熱、合成された $\text{LiMn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{PO}_4$ のそれぞれの粉末X線回折パターンを、図2に示す。図2から、生成物中に $\text{LiMn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{PO}_4$ 以外の不純物の存在は確認されず、単相のオリビン構造を有する $\text{LiMn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{PO}_4$ が得られていることがわかる。

【0085】

一方、比較例1で合成された $\text{LiMnPO}_4$ の粉末X線回折パターンを図3に示す。図3から、単相の $\text{LiMnPO}_4$ が得られていることがわかる。

【0086】

また、以上のようにして作製されたテストセルについて、充放電試験を行った。

【0087】

まず、各テストセルに対して定電流充電を行い、電池電圧が4.5Vになった時点で、定電流充電から定電圧充電に切り替えて、電圧を4.5Vに保ったまま充電を行った。そして、電流が $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下になった時点で充電を終了させた。その後、放電を行い、電池電圧が2.0Vまで低下した時点で放電を終了させた。なお、充電、放電ともに常温(23℃)で行った。

【0088】

実施例1において、600℃にて加熱、合成された $\text{LiMn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{PO}_4$ を、正極活物質として用いた電池についての充放電特性を、図4に示す。また、比較例1において、合成された $\text{LiMnPO}_4$ を正極活物質として用いた電池についての充放電特性を、図5に示す。

【0089】

図4から明らかなように、 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた電池は、4V付近に平坦な電位を有しており、約 $85\text{mAh}/\text{g}$ の可逆充放電容量を発生している。一方、図5から明らかなように、正極活物質として単相のオリビン構造を有する $\text{LiMnPO}_4$ を用いているものの、この電池には平坦な放電領域が存在せず、Mnのレドックスが起こらないことがわかる。これらのことから、Mnの一部をTiで置換した $\text{LiMn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{PO}_4$ は、Mnのレドックス発生を実現し、高放電電圧を有する正極活物質として利用できることがわかった。

【0090】

つぎに、 $\text{LiMnPO}_4$ 中のMnの一部を、Mgで置換した場合の効果を検討した。

【0091】

実施例 2

先ず、正極活物質として、 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ を合成した。

【0092】

$\text{LiMn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ を合成するために、先ず、シュウ酸マグネシウム ( $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) と炭酸マンガン ( $\text{MnCO}_3$ ) とリン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを、モル比が0.4 : 1.6 : 2 : 1になるように混合し、ボールミルにより十分に粉碎、混合した後、窒素雰囲気下、300℃にて、3時間の仮焼成を行うことにより合成中間物を調製した。得られた合成中間物を、さらにボールミルにより十分に粉碎、混合した後、窒素雰囲気下、600℃にて、24時間加熱することにより、 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ を合成した。

【0093】

次に、得られた $\text{LiMn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いて、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

【0094】

上述したような方法により合成された実施例2の $\text{LiMn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ について、実施例1と同様の測定条件にて粉末X線回折パターンを測定した。 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ の粉末X線回折パターンを図6に示す。また、作製されたテストセルについて、実施例1と同様にして充放電試験を行った。 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた電池についての充放電特性を、図7に示す。

【0095】

図6から明らかなように、単相のオリビン構造を有する $\text{LiMn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ が得られていることがわかる。そして、図7から明らかなように、この $\text{LiMn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた電池は、4V付近に平坦な電位を有している。これらのことから、Mnの一部をMgで置換した $\text{LiMn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ は、Mnのレドックス発生を実現し、高放電電圧を有する正極活物質として利用できることがわかった。

【0096】

つぎに、 $\text{LiMnPO}_4$ 中のMnの一部を、Znで置換した場合の効果を検討した。

【0097】

### 実施例3

先ず、正極活物質として、 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$ を合成した。

【0098】

$\text{LiMn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$ を合成するために、先ず、酸化亜鉛( $\text{ZnO}_2$ )と炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )とリン酸二水素アンモニウム( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )と炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )とを、モル比が0.4:1.6:2:1になるように混合し、ボールミルにより十分に粉碎、混合した後、窒素雰囲気下、300℃にて、3時間の仮焼成を行うことにより合成中間物を調製した。得られた合成中間物を、さらにボールミルにより十分に粉碎、混合した後、窒素雰囲気下、600℃にて、24時間加熱することにより、 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$ を合成した。

【0099】

次に、得られた $\text{LiMn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いて、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

【0100】

上述したような方法により合成された実施例3の $\text{LiMn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$ について、実施例1と同様の測定条件にて粉末X線回折パターンを測定した。 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$ の粉末X線回折パターンを図8に示す。また、作製されたテストセルについて、実施例1と同様にして充放電試験を行った。 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた電池についての充放電特性を、図9に示す。

【0101】

図8から明らかなように、単相のオリビン構造を有する $\text{LiMn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$ が得られていることがわかる。そして、図9から明らかなように、この $\text{LiMn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた電池は、4V付近に平坦な電位を有している。これらのことから、Mnの一部をZnで置換した $\text{LiMn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$



$\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ は、Mnのレドックス発生を実現し、高放電電圧を有する正極活物質として利用できることがわかった。

【0102】

つぎに、 $\text{LiMnPO}_4$ 中のMnの一部を、Coで置換した場合の効果を検討した。

【0103】

#### 実施例4

まず、正極活物質として、 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ を合成した。

【0104】

$\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ を合成するために、まず、シュウ酸コバルト ( $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) と炭酸マンガン ( $\text{MnCO}_3$ ) とリン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを、モル比が0.4 : 1.6 : 2 : 1になるように混合し、ボールミルにより十分に粉碎、混合した後、窒素雰囲気下、300℃にて、3時間の仮焼成を行うことにより合成中間物を調製した。得られた合成中間物を、さらにボールミルにより十分に粉碎、混合した後、窒素雰囲気下、600℃にて、24時間加熱することにより、 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ を合成した。

【0105】

次に、得られた $\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いて、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

【0106】

上述したような方法により合成された実施例4の $\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ について、実施例1と同様の測定条件にて粉末X線回折パターンを測定した。 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ の粉末X線回折パターンを図10に示す。また、作製されたテストセルについて、実施例1と同様にして充放電試験を行った。 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた電池についての充放電特性を、図11に示す。

【0107】

図10から明らかなように、単相のオリビン構造を有する $\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$

$\text{PO}_4$ が得られていることがわかる。そして、図11から明らかなように、この  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$  を正極活物質として用いた電池は、4 V 付近に平坦な電位を有している。これらのことから、Mnの一部をCoで置換した  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$  は、Mnのレドックス発生を実現し、高放電電圧を有する正極活物質として利用できることがわかった。

【0108】

つぎに、 $\text{LiMnPO}_4$  中のMnの一部を、複数の金属元素としてFe及びTiで置換した場合の効果を検討した。

【0109】

#### 実施例5

先ず、正極活物質として、 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$  を合成した。

【0110】

$\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$  を合成するために、先ず、炭酸マンガン ( $\text{MnCO}_3$ ) とシュウ酸鉄 ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) と酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) とリン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを、モル比が1.4 : 0.4 : 0.2 : 2 : 1になるように混合し、ボールミルにより十分に粉砕、混合した後、窒素雰囲気下、300℃にて、3時間の仮焼成を行うことにより合成中間物を調製した。得られた合成中間物を、さらにボールミルにより十分に粉砕、混合した後、窒素雰囲気下、600℃にて、24時間加熱することにより、 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$  を合成した。

【0111】

次に、得られた  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$  を正極活物質として用いて、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

【0112】

上述したような方法により合成された実施例5の  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$  について、実施例1と同様の測定条件にて粉末X線回折パターンを測定した。 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$  の粉末X線回折パターンを図12に示す。また、作製されたテストセルについて、実施例1と同様にして充放電試験を行った。 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$  を正極活物質として用いた電池についての

充放電特性を、図13に示す。

【0113】

図12から明らかなように、単相のオリビン構造を有する  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$  が得られていることがわかる。そして、図13から明らかなように、この  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$  を正極活物質として用いた電池は、4V付近に平坦な電位を有している。これらのことから、Mnの一部を複数の金属元素としてFe及びTiで置換した  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$  は、Mnのレドックス発生を実現し、高放電電圧を有する正極活物質として利用できることがわかった。

【0114】

また、Fe及びTiの複数の金属元素でMnを置換することにより、155mAh/gという高い放電容量を得られることがわかった。

【0115】

つぎに、 $\text{LiMnPO}_4$  中のMnの一部を、複数の金属元素としてFe及びMgで置換した場合の効果を検討した。

【0116】

実施例6

まず、正極活物質として、 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$  を合成した。

【0117】

$\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$  を合成するために、まず、炭酸マンガン ( $\text{MnCO}_3$ ) とシュウ酸鉄 ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) とシュウ酸マグネシウム ( $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) とリン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを、モル比が1.4 : 0.5 : 0.1 : 2 : 1になるように混合し、ボールミルにより十分に粉砕、混合した後、窒素雰囲気下、300℃にて、3時間の仮焼成を行うことにより合成中間物を調製した。得られた合成中間物を、さらにボールミルにより十分に粉砕、混合した後、窒素雰囲気下、600℃にて、24時間加熱することにより、 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$  を合成した。

## 【0118】

次に、得られた  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$  を正極活物質として用いて、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

## 【0119】

上述したような方法により合成された実施例6の  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$  について、実施例1と同様の測定条件にて粉末X線回折パターンを測定した。 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$  の粉末X線回折パターンを図14に示す。また、作製されたテストセルについて、実施例1と同様にして充放電試験を行った。 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$  を正極活物質として用いた電池についての充放電特性を、図15に示す。

## 【0120】

図14から明らかなように、単相のオリビン構造を有する  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$  が得られていることがわかる。そして、図15から明らかなように、この  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$  を正極活物質として用いた電池は、4V付近に平坦な電位を有している。これらのことから、Mnの一部を複数の金属元素としてFe及びMgで置換した  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$  は、Mnのレドックス発生を実現し、高放電電圧を有する正極活物質として利用できることがわかった。

## 【0121】

また、Fe及びMgの複数の金属元素でMnを置換することにより、Mg単独でMnを置換した実施例2よりも、高い放電容量を得られることがわかった。

## 【0122】

## 【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、本発明にかかる正極活物質は、Mnを主体としたオリビン構造を有するリン酸化合物である  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  を含有している。この  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  は、Mnの一部を、Ti、Zn、Mg、Coから選ばれる一種の金属元素で置換してなる。また、Mnの一部を、Ti、Fe、Zn、Mg、Coから選ばれる複数の金属元素で置換してなる。この金属元素Aは、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$  が充電状態とされるときに生ずる、 $\text{Mn}^{3+}$  に起因す

るヤーン-テラー効果を希釈することができるため、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ の結晶構造のひずみを抑制することができる。したがって、本発明によれば、従来困難であったMnのレドックス発生を実現し、高放電電圧及び優れた充放電特性を有する正極活物質を提供することができる。

### 【0123】

また、以上の説明からも明らかなように、本発明にかかる非水電解質電池は、正極活物質として、上述のようなMnのレドックス発生を実現した $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ を用いている。したがって、本発明によれば、高い放電電圧を有し、優れた充放電特性を有する非水電解質電池を提供できる。

### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

本発明にかかる非水電解質電池の一構成例を示す断面図である。

#### 【図2】

実施例1において、 $500^\circ\text{C}$ 又は $600^\circ\text{C}$ にて合成された $\text{LiMn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{PO}_4$ の、それぞれの粉末X線回折パターンを示す図である。

#### 【図3】

比較例1において合成された、 $\text{LiMnPO}_4$ の粉末X線回折パターンを示す図である。

#### 【図4】

実施例1において $600^\circ\text{C}$ にて合成された $\text{LiMn}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{PO}_4$ を、正極活物質として用いた電池の充放電特性を示す図である。

#### 【図5】

比較例1において合成された $\text{LiMnPO}_4$ を、正極活物質として用いた電池の充放電特性を示す図である。

#### 【図6】

実施例2において合成された $\text{LiMn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ の粉末X線回折パターンを示す図である。

#### 【図7】

実施例2において合成された $\text{LiMn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ を、正極活物質として

用いた電池の充放電特性を示す図である。

【図 8】

実施例 3 において合成された  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$  の粉末 X 線回折パターンを示す図である。

【図 9】

実施例 3 において合成された  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$  を、正極活物質として用いた電池の充放電特性を示す図である。

【図 1 0】

実施例 4 において合成された  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$  の粉末 X 線回折パターンを示す図である。

【図 1 1】

実施例 4 において合成された  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$  を、正極活物質として用いた電池の充放電特性を示す図である。

【図 1 2】

実施例 5 において合成された  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$  の粉末 X 線回折パターンを示す図である。

【図 1 3】

実施例 5 において合成された  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{PO}_4$  を、正極活物質として用いた電池の充放電特性を示す図である。

【図 1 4】

実施例 6 において合成された  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$  の粉末 X 線回折パターンを示す図である。

【図 1 5】

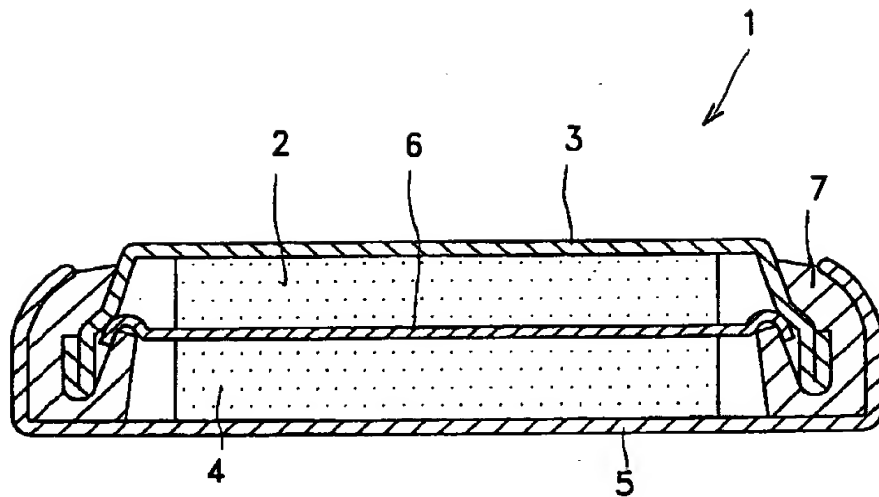
実施例 6 において合成された  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$  を、正極活物質として用いた電池の充放電特性を示す図である。

【符号の説明】

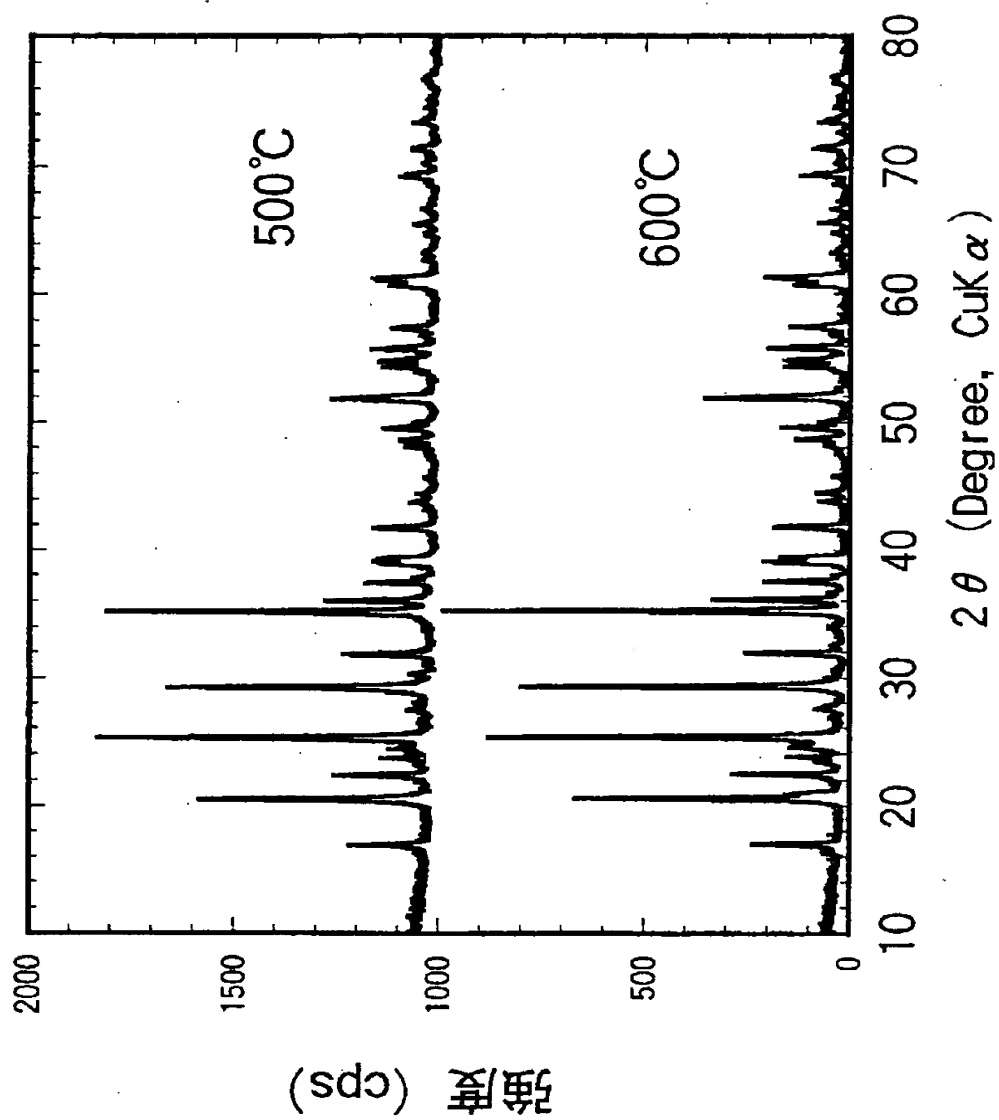
1 非水電解質電池、 2 負極、 3 負極缶、 4 正極、 5 正極缶、 6 セパレータ、 7 絶縁ガスカート

【書類名】 図面

【図 1】

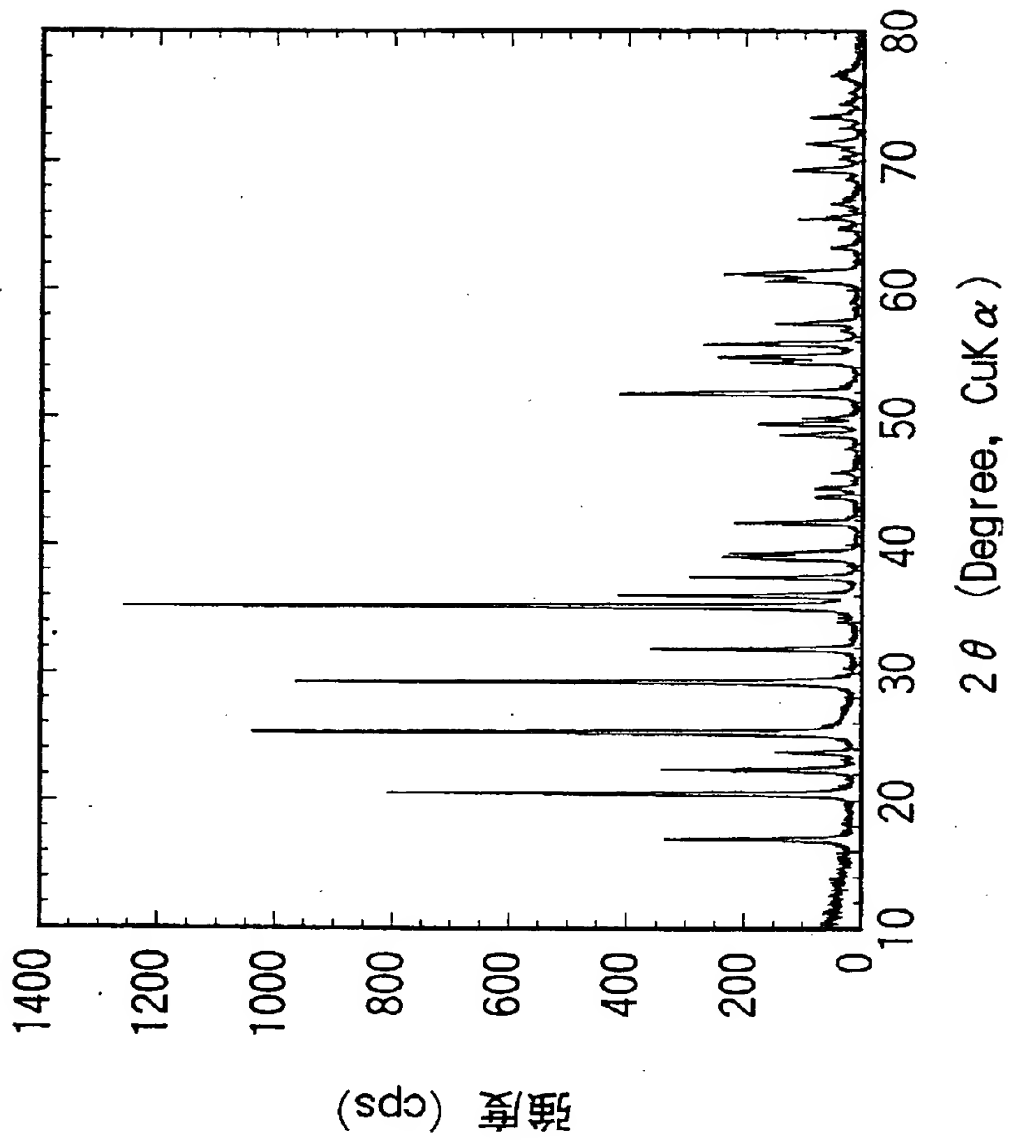


【図 2】

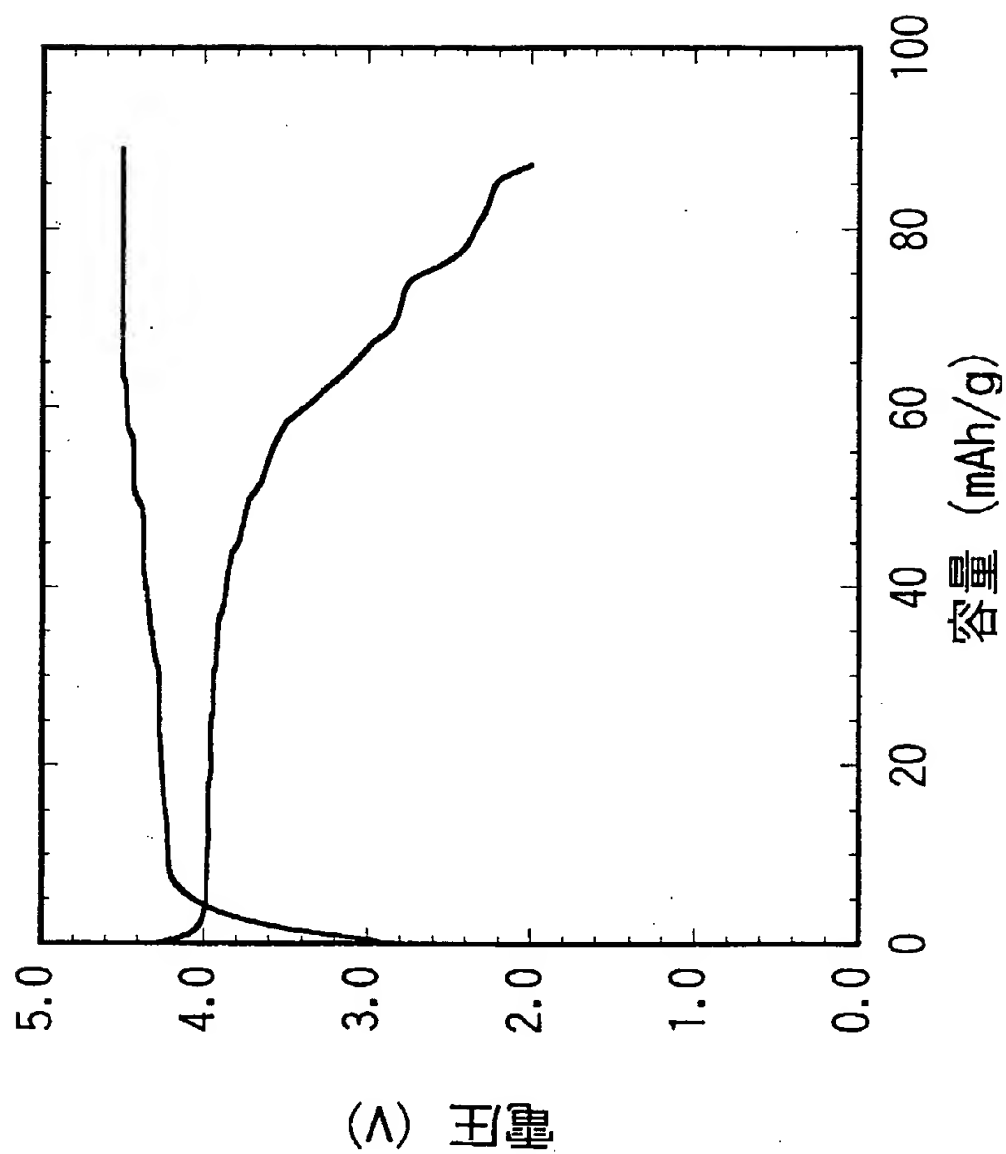




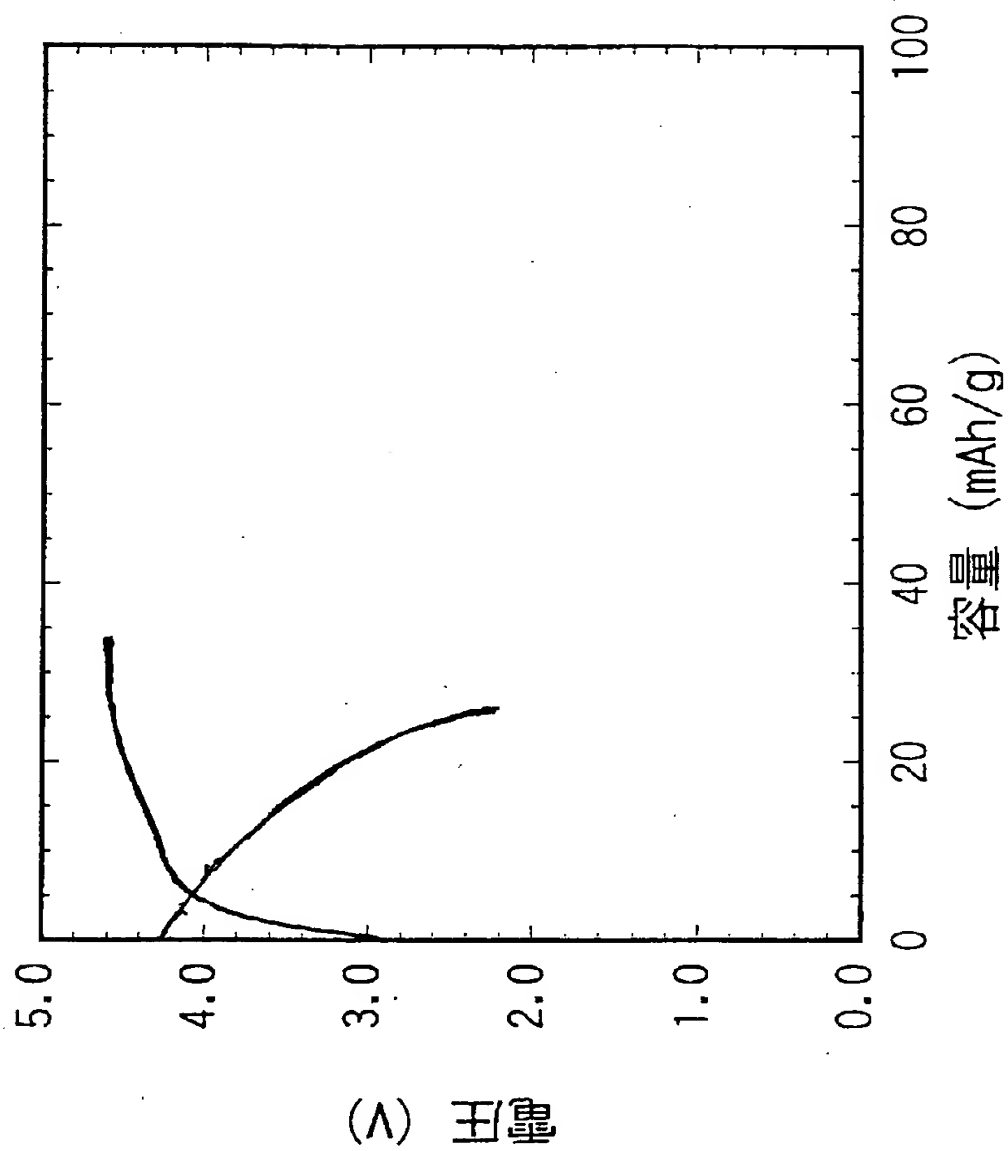
【図 3】



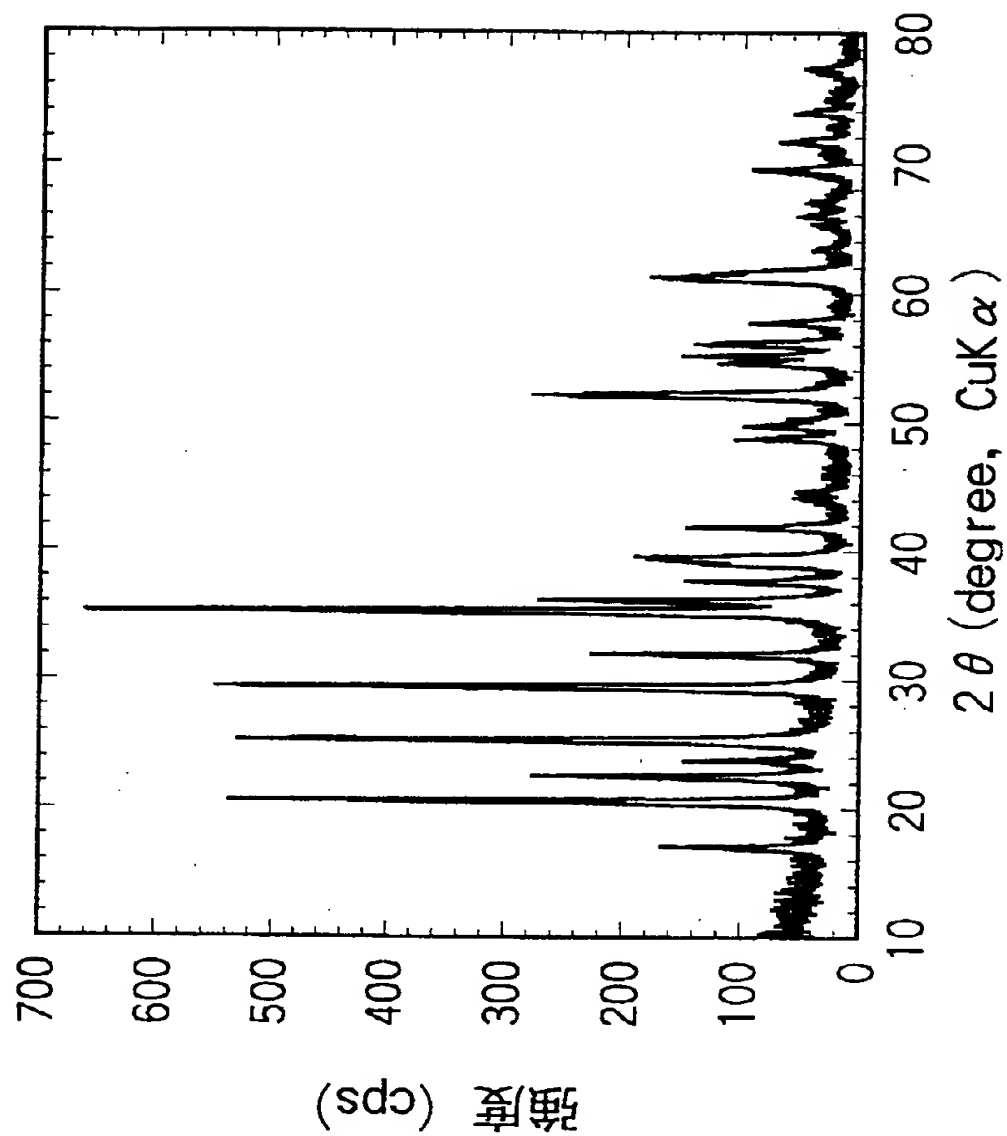
【図 4】



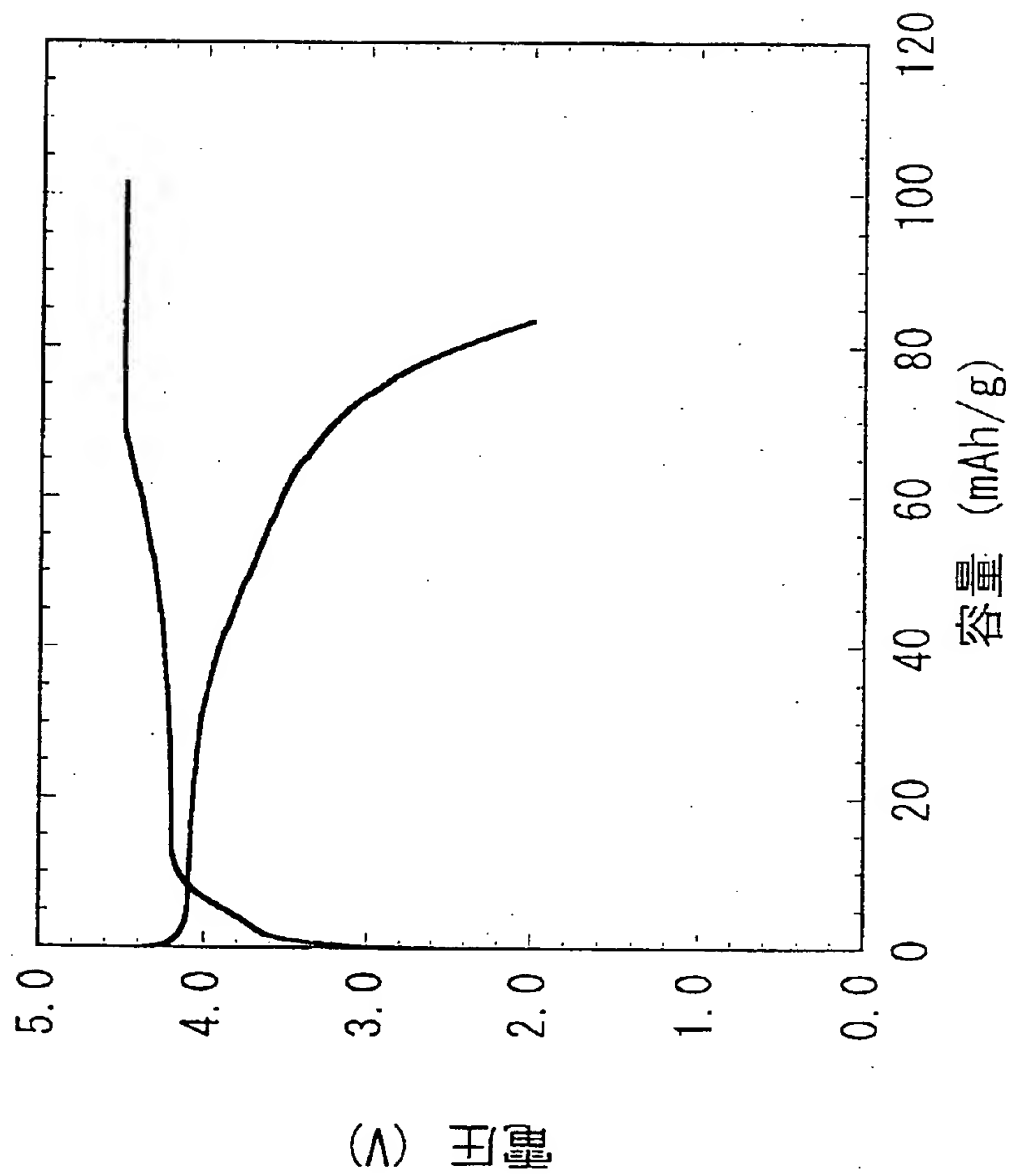
【図 5】



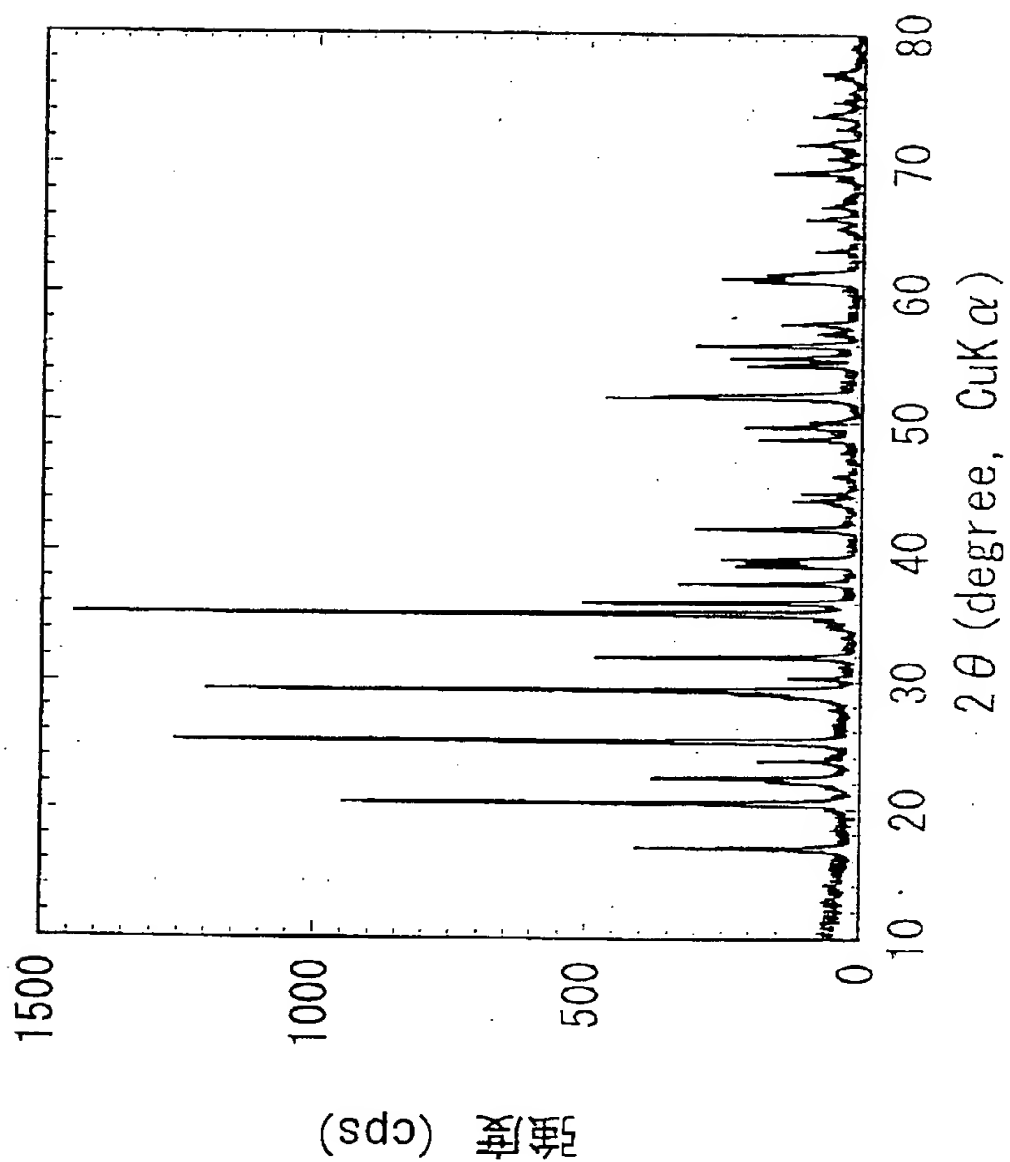
【図6】



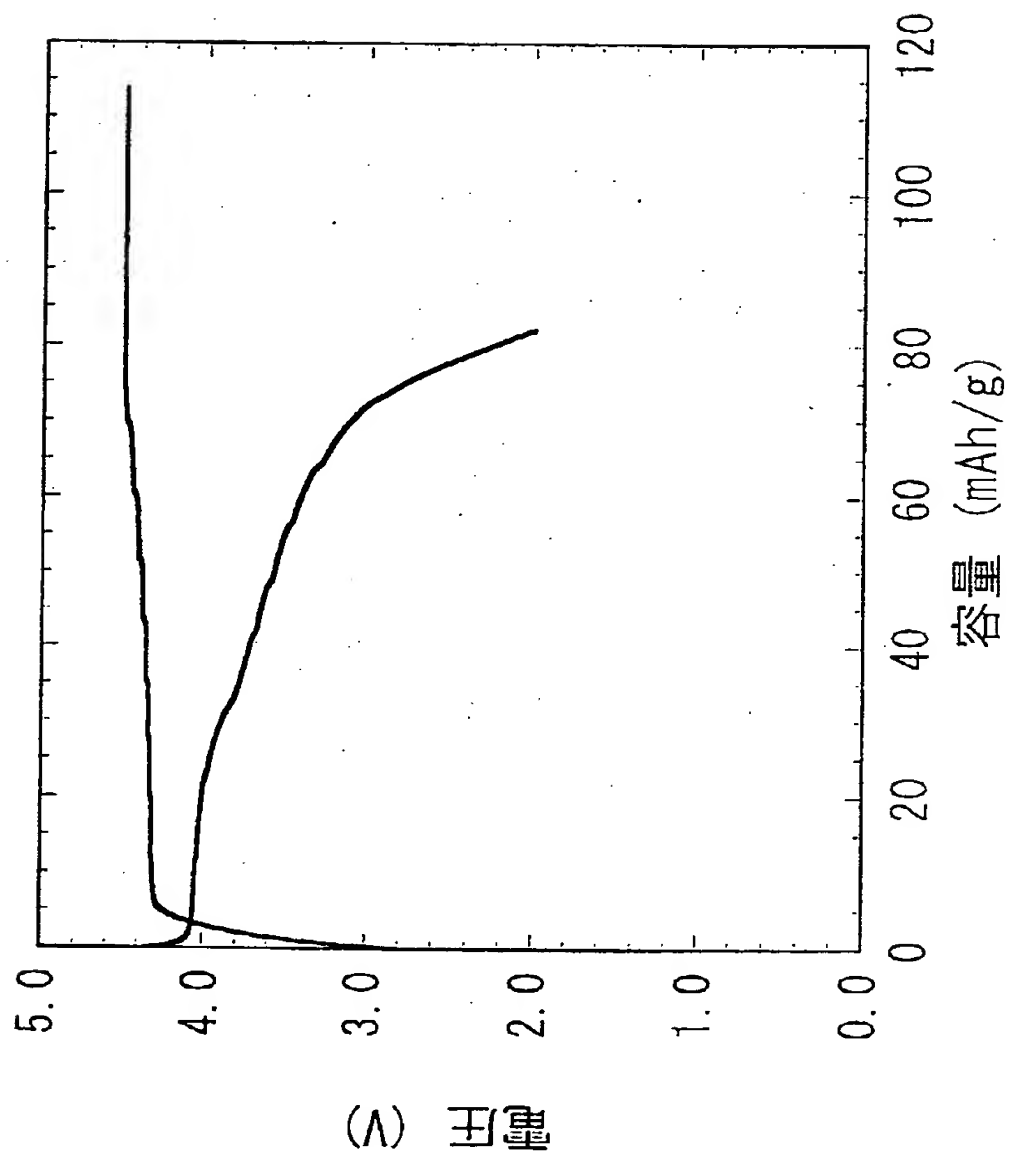
【図 7】



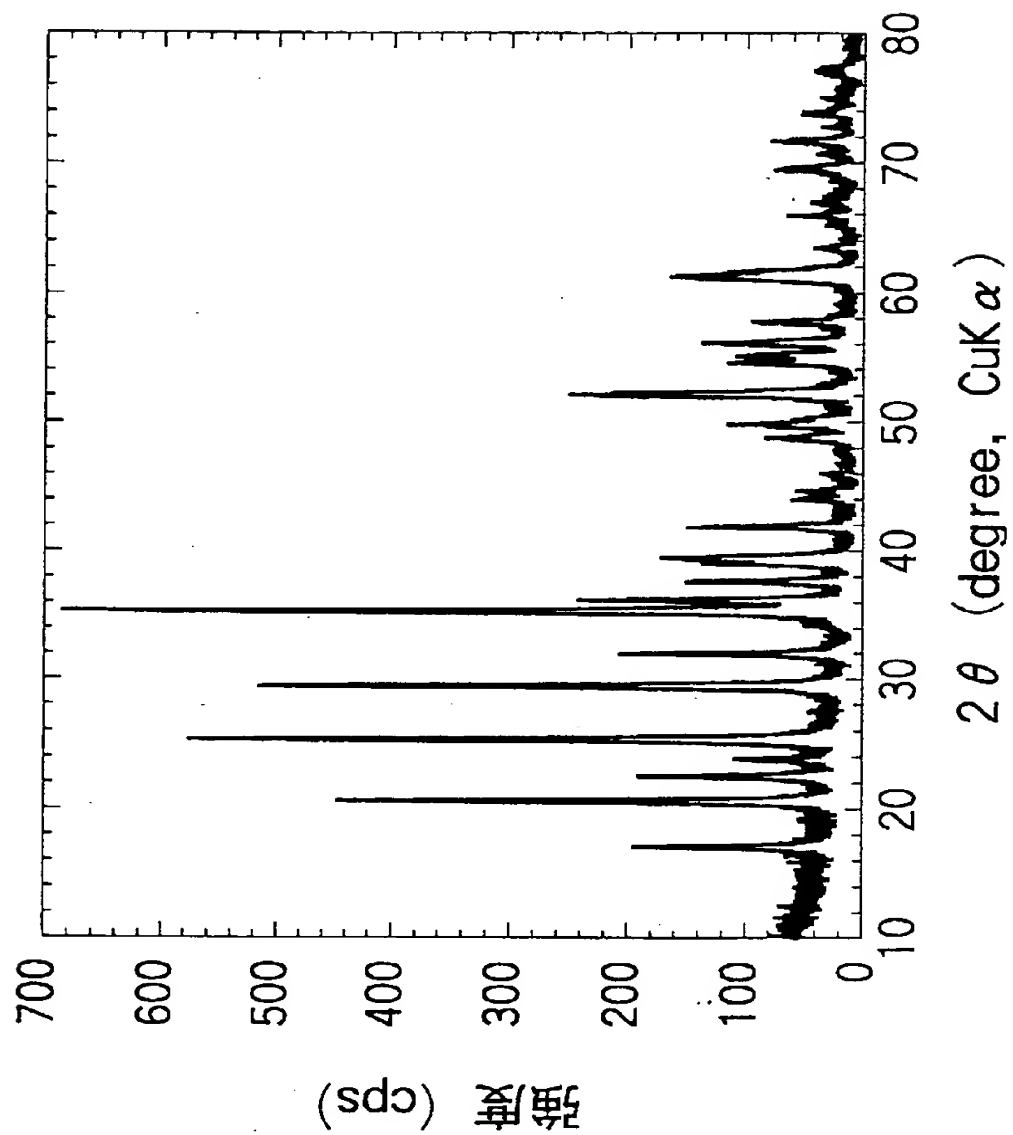
【図 8】



【図9】

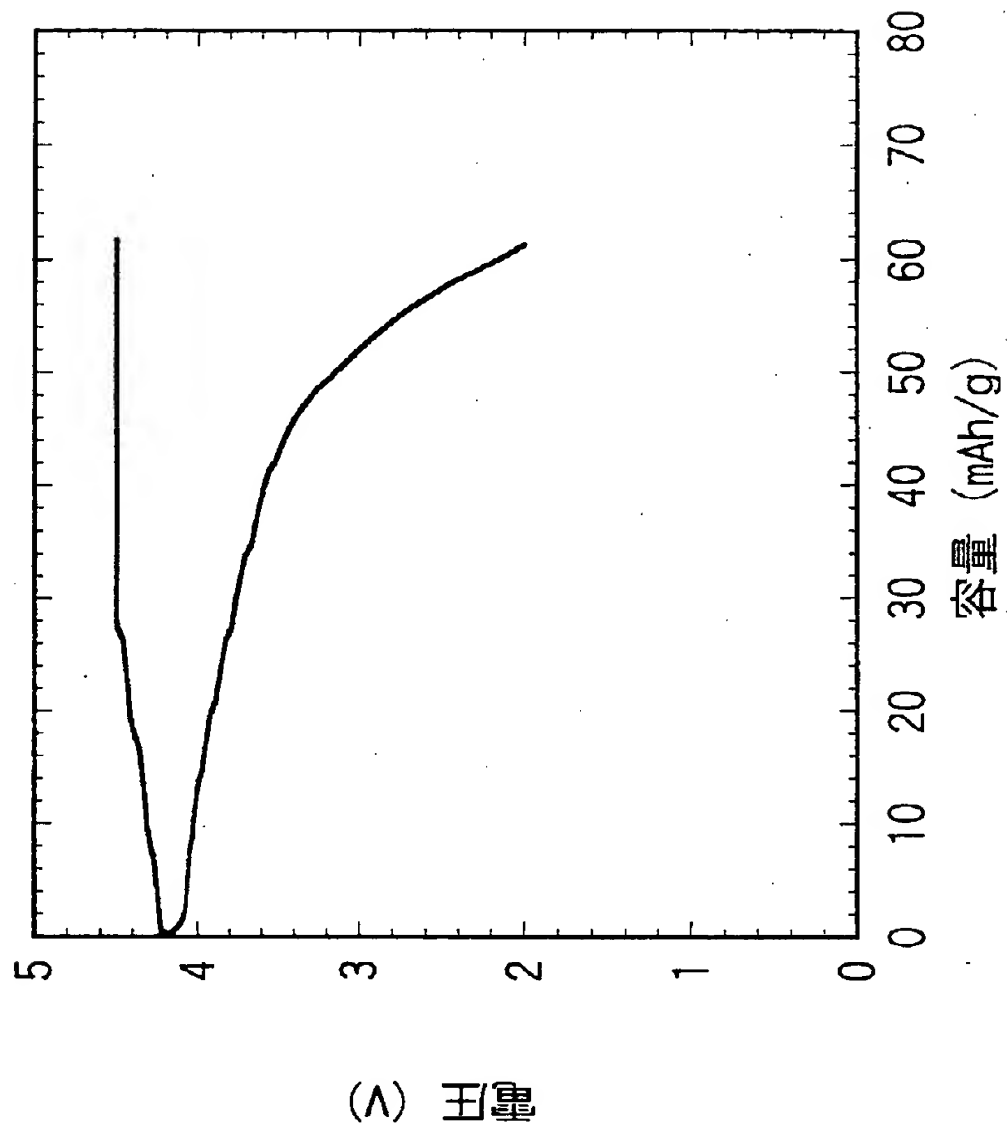


【図 10】

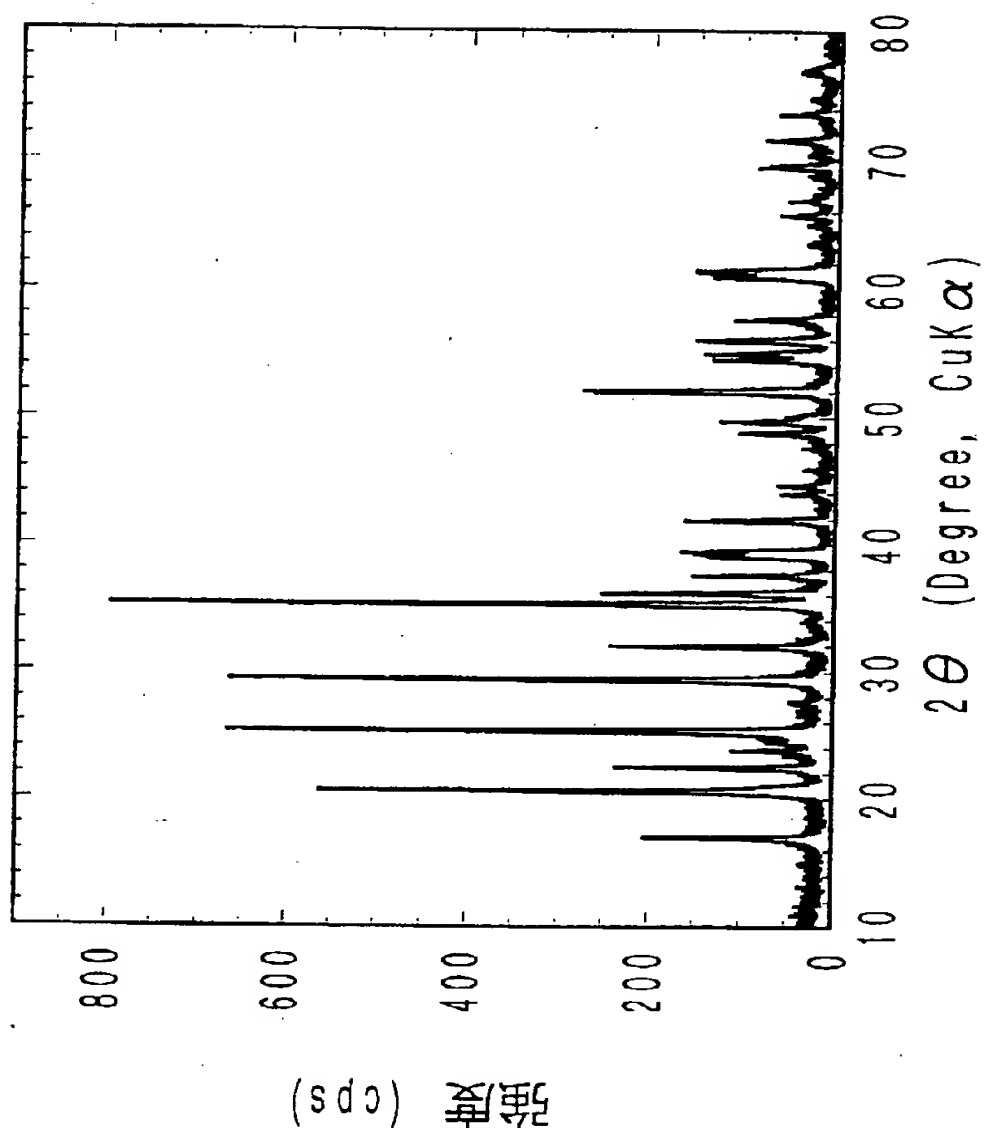




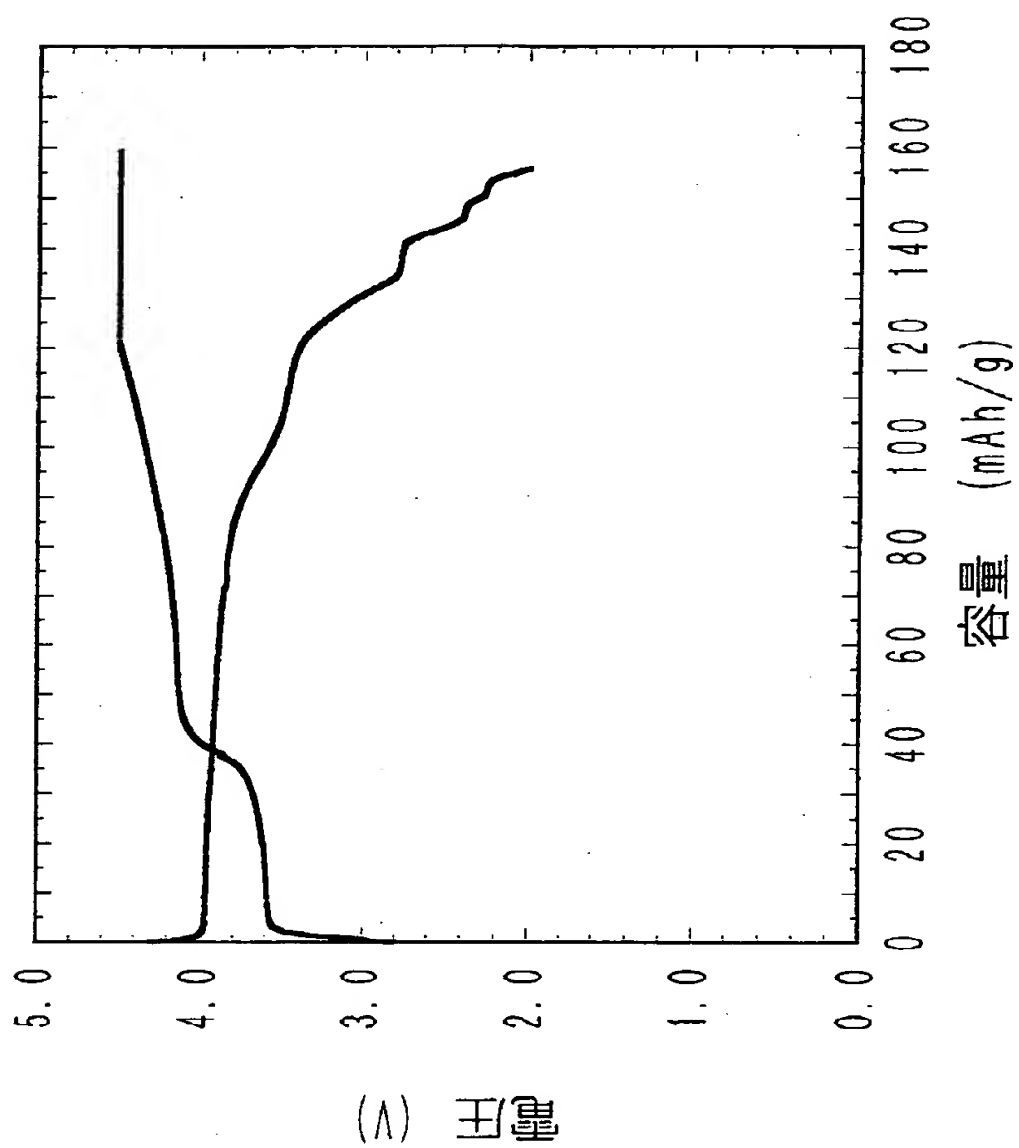
【図 11】



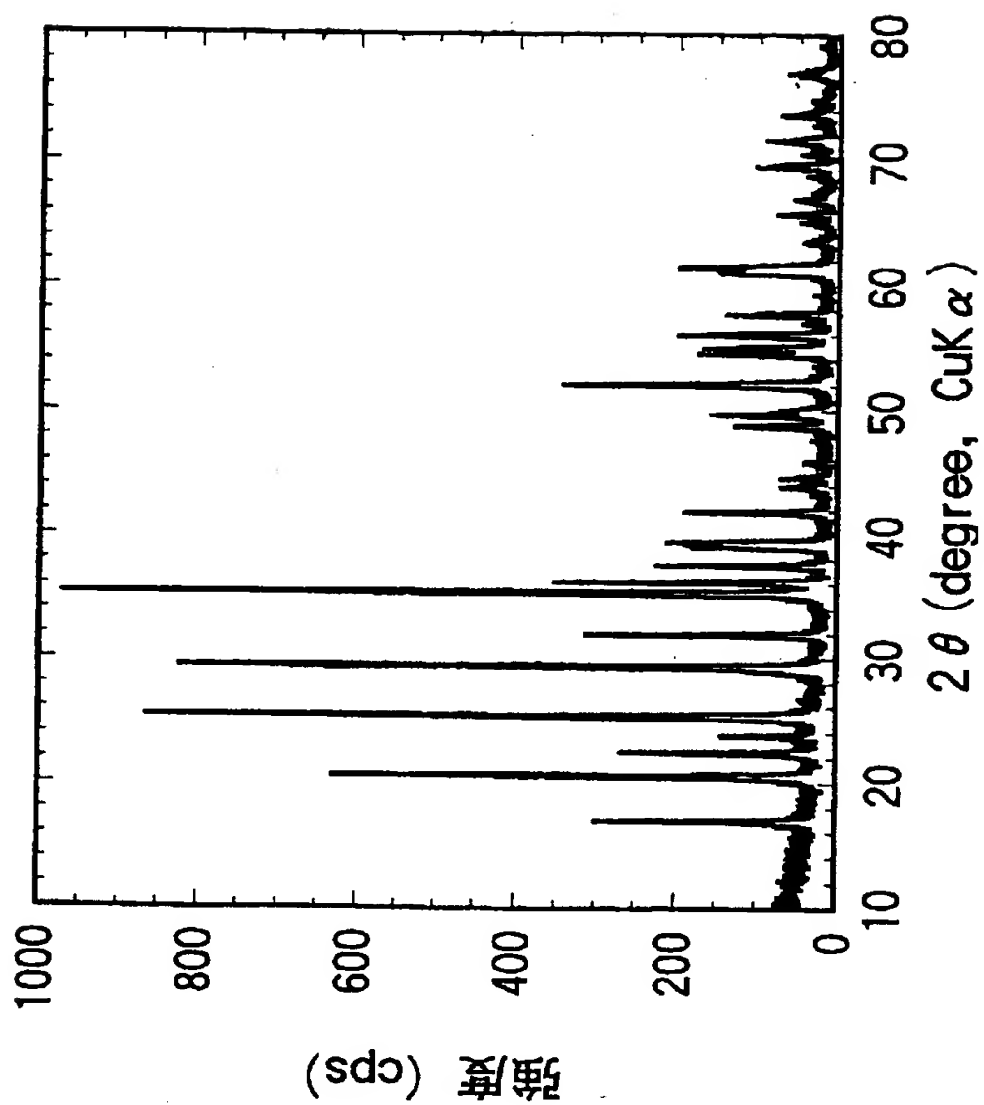
【図12】



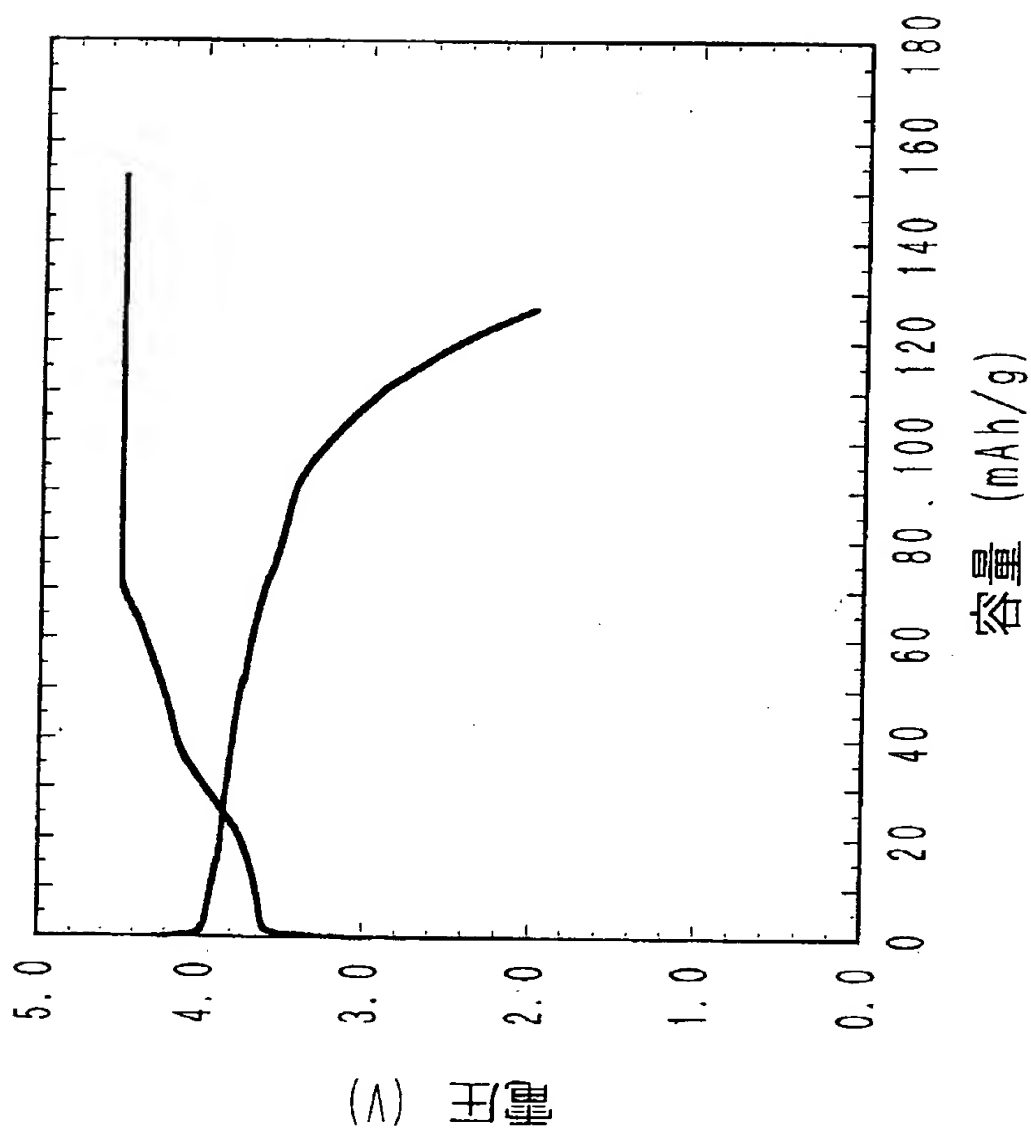
【図 13】



【図 14】



【図 15】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 オリビン構造を有するリン酸化合物において、従来困難であったMnのレドックス発生を実現し、高い放電電圧及び優れた充放電特性を示す。

【解決手段】 一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ （ただし、 $0 < x \leq 2$ であり、 $0 < y < 1$ である。AはTi、Zn、Mg、Coから選ばれる一種の金属元素である。または、AはTi、Fe、Zn、Mg、Coから選ばれる複数の金属元素である。）で表される化合物を含有する。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号  
氏 名 ソニー株式会社